

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

015037845 **Image available**

WPI Acc No: 2003-098361/200309

XRAM Acc No: C03-025113

XRPX Acc No: N03-078275

Organic electroluminescent device comprises an alkali metal salt of a carboxylic acid which includes a pyridine ring

Patent-Assignee: SHARP KK (SHAF-)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP-2002313581	A	20021025	JP 2001118451	A	20010417	200309 B

Priority Applications (No Type Date): JP 2001118451 A 20010417

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2002313581	A		9 H05B-033/22	

Abstract (Basic): JP 2002313581 A

NOVELTY - An organic electroluminescent (EL) device is formed by laying up an anode, at least one organic layer and a cathode, in that order, on a substrate. The organic layer contains an alkali metal salt of a carboxylic acid (I) having a pyridine ring.

DETAILED DESCRIPTION - An organic electroluminescent device is formed by laying up an anode, at least one organic layer and a cathode, in that order, on a substrate. The organic layer contains an alkali metal salt of a carboxylic acid of formula (I).

R1, R2=H, halo, lower alkyl, lower alkoxy or together complete an (iso)quinoline ring;

M=alkali metal;

n=0 or 1.

USE - Organic electroluminescent (EL) device.

ADVANTAGE - The EL device has a highly decreased energy barrier in electron injection to the light emitting layer from the cathode and exhibits low driving voltage. Luminous efficiency at low voltage is enhanced. The effects derive from enhanced adhesion between the cathode and the light emitting layer, and enhanced electron transport efficiency in the light emitting material.

pp; 9 DwgNo 0/2

Title Terms: ORGANIC; ELECTROLUMINESCENT; DEVICE; COMPRISE; ALKALI; METAL; SALT; CARBOXYLIC; ACID; PYRIDINE; RING

Derwent Class: E12; L03; U14

International Patent Class (Main): H05B-033/22

International Patent Class (Additional): C09K-011/06; H05B-033/14;

H05B-033/26

File Segment: CPI; EPI

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2004 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

07445070 **Image available**

ORGANIC EL ELEMENT USING ALKALI METAL SALT OF CARBOXYLIC ACID HAVING
PYRIDINE RING

PUB. NO.: 2002-313581 [JP 2002313581 A]

PUBLISHED: October 25, 2002 (20021025)

INVENTOR(s): ENOMOTO KAZUHIRO

APPLICANT(s): SHARP CORP

APPL. NO.: 2001-118451 [JP 2001118451]

FILED: April 17, 2001 (20010417)

INTL CLASS: H05B-033/22; C09K-011/06; H05B-033/14; H05B-033/26

ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic EL element keeping an energy barrier low with respect to electron injection, and having high electron transportability at low driving voltages.

SOLUTION: In the organic EL element, an anode 6, at least one organic layer 10, and a cathode 1 are stacked in that order on a substrate 7. The organic layer contains an alkali metal salt of a carboxylic acid containing a specific pyridine ring.

COPYRIGHT: (C)2002, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-313581

(P 2 0 0 2 - 3 1 3 5 8 1 A)

(43) 公開日 平成14年10月25日 (2002.10.25)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
H05B 33/22		H05B 33/22	B 3K007
C09K 11/06	660	C09K 11/06	660
	690		690
H05B 33/14		H05B 33/14	B
33/26		33/26	Z
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 9 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-118451 (P 2001-118451)

(22) 出願日 平成13年4月17日 (2001.4.17)

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72) 発明者 榎本 和弘

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(74) 代理人 100065248

弁理士 野河 信太郎

F ターム (参考) 3K007 AB02 AB03 AB04 AB11 AB18

CA01 CB01 DA01 DB03 EB00

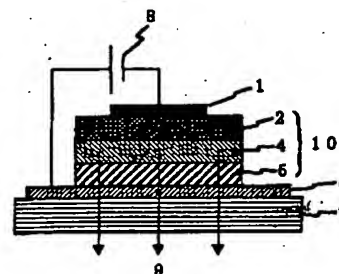
FA01

(54) 【発明の名称】 ピリジン環を有するカルボン酸のアルカリ金属塩を用いた有機EL素子

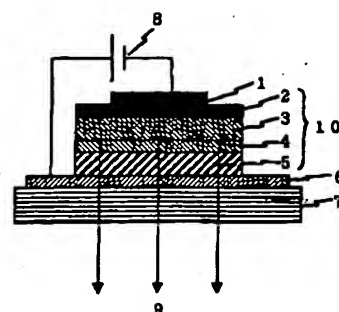
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 電子注入におけるエネルギー障壁が低く、低駆動電圧で、高い電子輸送性を有する有機EL素子を提供することを課題とする。

【解決手段】 基板7上に陽極6、少なくとも1層の有機層10および陰極1がこの順で積層された有機EL素子であって、前記有機層が、特定のピリジン環を有するカルボン酸のアルカリ金属塩を含有することを特徴とする有機EL素子により、上記課題を解決する。



(a)

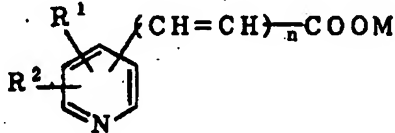


(b)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に陽極、少なくとも1層の有機層および陰極がこの順で積層された有機EL素子であって、前記有機層が、一般式(I)：

【化1】



(式中、R¹およびR²は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、またはそれらが結合するピリジン環と縮合して形成されたイソキノリン環またはキノリン環であり、Mはアルカリ金属であり、nは0または1である)で表されるピリジン環を有するカルボン酸のアルカリ金属塩を含有することを特徴とする有機EL素子。

【請求項2】 一般式(I)のMが、リチウム金属である請求項1に記載の有機EL素子。

【請求項3】 ピリジン環を有するカルボン酸のアルカリ金属塩を含有する有機層が、発光層と陰極間に設けた電子障壁層である請求項1または2に記載の有機EL素子。

【請求項4】 ピリジン環を有するカルボン酸のアルカリ金属塩が、発光層にドーブされている請求項1または2に記載の有機EL素子。

【請求項5】 ピリジン環を有するカルボン酸のアルカリ金属塩が、発光層に含まれる発光材料1モルに対して0.01～1モルの割合である請求項4に記載の有機EL素子。

【請求項6】 発光層が、発光材料とピリジン環を有するカルボン酸のアルカリ金属塩との共蒸着によって形成されてなる請求項4または5に記載の有機EL素子。

【請求項7】 発光層が、発光材料として多価金属のキレート化合物を含む請求項1～6のいずれか1つに記載の有機EL素子。

【請求項8】 多価金属が、アルミニウム金属である請求項7に記載の有機EL素子。

【請求項9】 陰極が、リチウム金属を含む合金である請求項1～8のいずれか1つに記載の有機EL素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特定のピリジン環を有するカルボン酸のアルカリ金属塩を構成材料とする、電子注入におけるエネルギー障壁が低く、低駆動電圧で、高い電子輸送性と発光性および高輝度を有し、発光効率の良好な有機EL素子に関する。

【0002】

【従来の技術】有機化合物の高い蛍光効率に注目し、有機化合物を用いた有機EL素子の研究が近年盛んに行わ

れてきている。有機EL素子は、発光層を一对の電極で挟んだ構造であり、対向する電極間に印加された電界によって陽極側から注入されたホールと陰極側から注入された電子とが発光層において再結合することにより発光する。

【0003】有機EL素子には、基本的に2つのタイプがあるとされている。1つは、C.W.Tangらによって発表された、蛍光色素を電荷輸送層中に添加したものであり(J.Appl.Phys.65,3610(1989)参照)、もう1つは、発

10 光層に蛍光色素を単独で用いたものである(Jpn.J.Appl.Phys.27,L269(1988)参照)。後者の素子では、蛍光色素が電荷の1つであるホールのみを輸送するホール輸送層および/または電子のみを輸送する電子輸送層を発光層と共に積層した場合に、発光効率が向上することが示されている。

【0004】従来から有機EL素子に使用されるホール輸送材料としては、トリフェニルアミン誘導体を中心に多種多様の材料が知られているが、電子輸送材料についてはその数が非常に少ない。電子輸送材料として、発光性を有する、8-ヒドロキシキノリン(別名：オキシ

20 シン)とアルミニウムから構成されるオキシネイト金属錯体が1987年に報告されて以来、オキシネイト金属錯体のディスプレイなどへの応用を目指した研究が盛んに検討されてきている。そして、高効率の発光を得るための材料開発が盛んに行われてきている。特に素子の駆動電圧を低下させることは、コスト面および経時安定性の面からも重要になってきている。

【0005】有機EL素子の駆動電圧を低下させるために、リチウム塩のようなアルカリ金属塩を発光層(ポリ

30 マー電界発光層)にドーブすることが報告されている

(Science,269,1086(1995)参照)。この報告によれば、電圧印加によって発光層に分散したリチウム塩を解離させて、電極近傍のポリマー分子を同時にドーブするものである。この場合、陰極近傍のポリマーは電子供与性ドーバントであるリチウムによって還元されたラジカルイオン状態で存在するため、陰極からの電子障壁が大幅に低くなる。このような技術は、特開平10-270171号公報などの特許文献においても報告されている。

【0006】しかしながら、これらの先行技術においては、電子供与性であるドーバントは不規則な分散状態で存在しており、個々のドーバントの分子整合性までは考慮されていない。このためにドーバント効果が半減する危険性がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、電子注入におけるエネルギー障壁が低く、低駆動電圧で、高い電子輸送性を有する有機EL素子を提供することを課題とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の課題

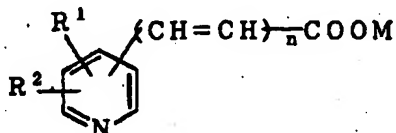
を解決するために鋭意検討を重ねた結果、特定のピリジン環を有するカルボン酸のアルカリ金属塩を電子障壁材料として用いることにより、具体的には発光層のドーピング剤として、あるいは発光層と陰極間に設ける電子障壁層の構成材料として用いることにより、高い電子輸送性と発光性および高輝度を有し、かつ陰極材料に大きく作用されない、低駆動電圧を実現する有機EL素子が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】従来から有機EL素子の発光材料としてアルミニウム金属を中核金属とするキレート化合物（例えば、トリス（8-キノリノラート）アルミニウム）が用いられており、この中核金属に対する配位作用と、電子障壁を低下させること、すなわち仕事関数の小さな金属（4.2 eV以下）を安定に存在させることを検討した結果、電子障壁材料として特定のピリジン環を有するカルボン酸のアルカリ金属塩を用いるのが有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】かくして、本発明によれば、基板上に陽極、少なくとも1層の有機層および陰極がこの順で積層された有機EL素子であって、前記有機層が、一般式（I）：

【0011】

【化2】



【0012】（式中、R'およびR''は同一または異なって、水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、またはそれらが結合するピリジン環と縮合して形成されたイソキノリン環またはキノリン環であり、Mはアルカリ金属であり、nは0または1である）で表されるピリジン環を有するカルボン酸のアルカリ金属塩を含有することを特徴とする有機EL素子が提供される。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の有機EL素子の電子障壁材料として用いられるピリジン環を有するカルボン酸のアルカリ金属塩（以下、「アルカリ金属塩」と称する）は、一般式（I）で表わされる。一般式（I）における置換基R'およびR''の「ハロゲン原子」としては、フッ

素原子、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子などが挙げられる。

【0014】「低級アルキル基」としては、炭素数1～4の直鎖状または分枝鎖状のアルキル基が挙げられ、具体的にはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基などが挙げられる。

【0015】「低級アルコキシ基」としては、炭素数1～4の直鎖状または分枝鎖状のアルコキシ基が挙げられる。具体的にはメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブチトキシ基、tert-ブトキシ基などが挙げられる。

【0016】一般式（I）における置換基R'およびR''としては、水素原子、塩素原子、メチル基およびメトキシ基が特に好ましい。水素原子以外の置換基の置換位置は、ピリジン環の2位および6位が特に好ましい。

【0017】一般式（I）における置換基R'およびR''の「それらが結合するピリジン環と縮合して形成されたイソキノリン環またはキノリン環」とは、R'および/またはR''が結合するピリジン環の互いに隣接する2つまたは3つの炭素原子と縮合して形成されたイソキノリン環またはキノリン環を意味する。中でも、R'および/またはR''がピリジン環の2位と3位の炭素原子と縮合して形成されたキノリン環が特に好ましい。


【0018】本発明のアルカリ金属塩の「アルカリ金属」としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムおよびフランジウムが挙げられ、中でもリチウム、ナトリウムおよびカリウムが好ましく、リチウムが特に好ましい。

【0019】ピリジン環を有するカルボン酸を、アルカリ金属塩に代えて、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどのアルカリ土類金属塩としても、アルカリ金属塩の場合と同様の効果が期待できるが、有機EL素子の駆動電圧を低下させるためには、アルカリ金属塩が好ましい。

【0020】本発明のアルカリ金属塩の具体例を表1に示す。しかしながら、これらの例示によって、本発明が限定されるものではない。

【0021】

【表1】

アルカリ 金属塩 No	R ¹	R ²	-COOM	n
1	H	H	4-COOLi	0
2	H	H	4-COONa	0
3	H	H	3-COOLi	0
4	H	H	4-COOLi	1
5	2-CH ₃	H	4-COOLi	0
6	2-CH ₃	H	3-COOLi	1
7	2-OCH ₃	6-OCH ₃	4-COOK	0
8	2-Cl	H	3-COOLi	0
9		H	4-COOLi	0

*：置換基に付した数字は、ピリジン環への置換位を示す

【0022】本発明のアルカリ金属塩の合成方法を、表1のアルカリ金属塩No. 1とNo. 3およびNo. 4について説明するが、この説明によって、本発明が限定されるものではない。他のアルカリ金属塩についても前記の合成方法に準じて得ることができる。なお、具体的な合成方法については、実施例においても詳述する。

【0023】3-ピリジンカルボン酸（ニコチン酸）または4-ピリジンカルボン酸（イソニコチン酸）をアセトニトリルのような溶媒に溶解し、この溶液に室温下で、前記カルボン酸と当量のリチウム金属粒または水酸化リチウムを徐々に加えて反応させる。リチウム金属粒を用いた反応では、反応の進行に伴って水素ガスが発生し、溶液全体が白濁する。反応終了後に析出した白色粉末を濾過などの方法で取り出し、水洗することにより、アルカリ金属塩No. 1またはNo. 3を得る。このようにして得られたアルカリ金属塩は、メチルエチルケトンのような溶媒を用いた再結晶法により精製するのが好ましい。上記のカルボン酸の代わりに、ピリジン-4-アルデヒド（イソニコチンアルデヒド）とマロン酸との反応物を用いることにより、アルカリ金属塩No. 4が得られる。

【0024】本発明の有機EL素子は、基板上に陽極、少なくとも1層の有機層および陰極がこの順で積層された構成であり、有機層としては、ホール輸送層、発光層、電子輸送層および電子障壁層などが挙げられる。また、有機EL素子の安定性を高めるために、素子の一部または全体を保護層で被覆してもよく、発光色を調整するために、カラーフィルターを組み込んでよい。

【0025】本発明の有機EL素子は、上記の有機層が、電子障壁材料として本発明のアルカリ金属塩を含有するものである。本発明の有機EL素子の有機層に、アルカリ金属塩を含有させる形態としては、(1)アルカリ金属塩を含有する有機層を発光層と陰極間に設ける形態、および(2)アルカリ金属塩を発光層にドーピングする形態が挙げられる。

【0026】上記の(1)によれば、絶縁性の強い発光

材料に対して、金属電極（陰極）からの電子注入の際に問題となるエネルギー障壁を小さくすることができる。本発明のアルカリ金属塩の場合には、化学構造的に、アルカリ金属が陰極側に方向性を有し、ピリジン環を有するカルボン酸が発光層側に方向性を有していると考えられる。このことから本発明のアルカリ金属塩は、本発明の主目的である低電圧駆動の大面积表示素子の実現に適合するものと考えられる。アルカリ金属塩には、層間の密着性を高めるために、テトラセン、ペンタセン、テトラフェニレンなどの縮合多環式炭化水素を、10～80重量%程度配合するのが好ましい。

【0027】電子障壁層は、電子障壁材料として本発明のアルカリ金属塩の1種または2種以上の混合物を用いて、公知の方法により薄膜状に形成することができる。例えば、電子障壁層は、真空蒸着法、スパッタリング法などの乾式成膜法により形成することができる。

【0028】また、電子障壁層は、アルカリ金属塩と高分子バインダーからなる塗布液を用いて、ラングミュア-プロジェット（LB）法、スピンコーティング法、ディッピング法などの塗布法（湿式成膜法）によっても形成することができる。

【0029】電子障壁層の膜厚は、基本的に電子障壁材料が単分子配列を構成するのに必要な膜厚であればよく、特に限定されない。その膜厚は、通常、駆動電圧の低下効果の点から10～500Å程度が適当である。

【0030】電子障壁層を形成した後、その上に発光層を形成する。発光層は、1種または2種以上発光材料を用いて、公知の方法により薄膜状に形成することができる。具体的には、真空蒸着法、スパッタリング法などの乾式成膜法、ラングミュア-プロジェット（LB）法、スピンコーティング法、ディッピング法などの湿式成膜法が挙げられるが、特にこれらに限定されない。発光材料には、層間の密着性を高めるために、テトラセン、ペンタセン、テトラフェニレンなどの縮合多環式炭化水素を、10～80重量%程度配合するのが好ましい。

【0031】真空蒸着法により発光層を形成する場合に

は、同じまたは異なる発光材料を、異なる方向から同時に蒸着しても、複数回に分けて蒸着してもよい。また、2種以上の発光材料を、それらの蒸着速度の差を利用して2層構成に近い発光層を蒸着形成してもよい。

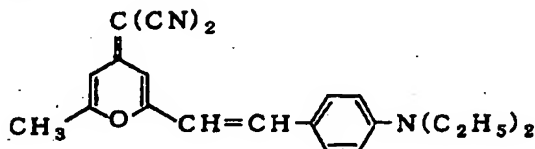
【0032】スピンコーティング法などの塗布により発光層を形成する場合には、発光材料を適当な有機溶剤、例えば、ジメチルスルホキサイド (dimethylsulfoxide、DMSO) に溶解した塗布液を塗布する。このとき、発光材料をアモルファス状態にするのが好ましく、長鎖または分岐のアルキル基を発光材料に付加するのが好ましい。

【0033】本発明の有機EL素子において、有機層として後述する電子輸送層を設けない場合には、発光材料に2重量%程度の電子輸送材料を添加して、発光層に電子輸送機能を付与してもよい。発光層の膜厚は、使用する材料や有機EL素子の動作電圧などによって異なるが、例えば、10nm~1μm程度である。

【0034】発光材料としては、有機EL素子の発光材料として公知の化合物を用いることができ、発光機能の点から、多価金属のキレート化合物が特に好ましい。多価金属としてはアルミニウム金属が特に好ましい。例えば、トリス(8-ヒドロキシナト)アルミニウム錯体 (Alq₃)、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(p-フェニルフェノラート)アルミニウム (BALq) などのアルミニウム-オキシネイト誘導体、および他のオキシネイト誘導体との混合物が挙げられる。また、発光材料に、例えば、下記の構造式で表される4-ジシアノメチレン-6-(p-ジエチルアミノステリル)-2-メチル-4H-ピランのような蛍光色素を混合してもよい。

【0035】

【化3】



【0036】一方、上記の(2)の方法、すなわち発光層に本発明のアルカリ金属塩をドーピングすることによっても上記の(1)の場合と同等の効果が得られる。このような発光層は公知の方法により薄膜状に形成することができる真空蒸着法により、アルカリ金属塩を含む発光層を形成する場合には、アルカリ金属塩と発光材料とを、同時に蒸着しても、複数回に分けて蒸着してもよい。通常、アルカリ金属塩の1種または2種以上の混合物と発光材料とを共蒸着して発光層を形成するのが一般的であり、好ましい。この方法は、上記の(1)と比較して操作が簡便である点で好ましい。共蒸着においては、アルカリ金属塩の配向性を考慮して、蒸着条件を設定する必要がある。すなわち、使用する材料などによつ

て異なるが、アルカリ金属塩の蒸着速度を、発光材料の蒸着速度よりも速くなるように設定する必要がある。また、発光材料を蒸着した後、直ちにアルカリ金属塩を蒸着しても、アルカリ金属塩がドーピングされた発光層を得ることができる。

【0037】また、スピンコーティング法などの塗布により発光層を形成する場合には、発光材料とアルカリ金属塩を適当な有機溶剤、例えば、DMSOに溶解した塗布液を塗布する。このとき、発光材料をアモルファス状態にするのが好ましく、長鎖または分岐のアルキル基を発光材料に付加するのが好ましい。

【0038】アルカリ金属塩は、発光層に含まれる発光材料に対して0.01~1モル、好ましくは0.1モル程度の割合でドーピングされているのが好ましい。アルカリ金属塩のドーピング量が0.01モル未満の場合には、駆動電圧の低下効果が得られ難いので好ましくない。また、アルカリ金属塩のドーピング量が1モルを超える場合には、駆動電圧の低下効果がある程度得られる反面、ガラス転移点が低くなって熱的な劣化が起こり易くなり、発光強度の低下が拡大し、それに伴い、発光電圧の上昇傾向が認められるので好ましくない。

【0039】次に、本発明の有機EL素子の基本的な層構成とその材料について説明する。図1(a)および(b)は、本発明の有機EL素子の一例を示す概略断面図である。図1(a)の有機EL素子は、透明基板7上に、透明電極(陽極)6、ホール輸送層5、発光層4(電子輸送材料を含み電子輸送機能を有していてもよい)、電子障壁層2および陰極1が順次積層された構成であり、図1(b)の有機EL素子は、発光層4と電子障壁層2との間に、独立して電子輸送機能を有する電子輸送層3が積層された構成である。

【0040】この素子は、陽極である透明電極6と陰極1との間に、直流電源8から直流電圧を選択的に印加することによって、透明電極6から注入されたホールがホール輸送層5を経て発光層4に到達し、陰極1から注入された電子が電子障壁層2(さらに電子輸送層3)を経て発光層4に到達し、発光層において電子とホールとが再結合することにより発光する。発光9は透明基板7側から観察される。図中、10はホール輸送層5、発光層4、電子障壁層2、さらに電子輸送層3をまとめた有機層を示す。

【0041】図2(a)および(b)は、本発明の有機EL素子の他の例を示す概略断面図である。図2(a)および(b)の有機EL素子は、図1(a)および(b)の素子の電子障壁層2を省略し、発光層4に電子障壁材料を含有(ドーピング)させた構成である。この素子は、透明電極6から注入されたホールと陰極1から注入された電子とが、発光層4において再結合することにより発光する。発光19は透明基板7側から観察される。

図中、10はホール輸送層5、発光層4、さらに電子輸

送層3をまとめた有機層を示す。

【0042】次に発光層以外の層について説明する本発明の有機EL素子の有機層を構成する各層は、それぞれの材料を公知の方法により薄膜状に形成することができる。具体的には、真空蒸着法、スパッタリング法などの乾式成膜法、ラングミュアプロジェクト(LB)法、スピンコーティング法、ディッピング法などの湿式成膜法が挙げられるが、特にこれらに限定されない。

【0043】各層の膜厚については、特に制限はないが、素子の動作電圧などの条件に応じて適切な膜厚に設定する必要がある。特に有機層の膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために高い印加電圧が必要になり、効率が悪くなる。一方、膜厚が薄すぎると、ピンホールなどが発生して、電圧を印加しても十分な発光輝度が得られない。

【0044】本発明の有機EL素子は、陽極側から発光を取り出す構成であり、基板には透明基板を用い、陽極には透明電極を用いる。基板に用いる基板材料としては、例えば、ガラス、石英、透明プラスチック(ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリサルホン基板など)などが挙げられるが、特にこれらに限定されない。また、これらの基板上に素子、回路、所望の絶縁膜などが形成されていてもよい。

【0045】陽極に用いる陽極材料としては、例えば、インジウムスズ酸化物(ITO)、酸化スズなどの無機材料やポリアニリン、ポリチオフェン薄膜などの有機材料が挙げられるが、特にこれらに限定されない。陽極の膜厚は、使用する材料や有機EL素子の動作電圧などによって異なるが、例えば、10nm~1μm程度である。

【0046】ホール輸送層は、ホール輸送材料からなる層であり、陽極から注入されたホールを効率よく発光層側に伝達して、発光輝度や発光効率を増加させる機能を有する。ホール輸送層の膜厚は、使用する材料や有機EL素子の動作電圧などによって異なるが、例えば、5nm~5μm程度である。ホール輸送材料としては、例えば、ポルフィリン系化合物、芳香族アミン系化合物、芳香族エナミン系化合物などが挙げられるが、特にこれらに限定されない。

【0047】電子輸送層は、電子輸送材料からなる層であり、陰極から注入された電子を効率よく発光層側に伝達して、発光輝度や発光効率を増加させる機能を有する。電子輸送材料としては、例えば、オキサジアゾール誘導体、有機金属錯体、ポリパラフェニレン誘導体などが挙げられるが、特にこれらに限定されない。電子輸送材料には、層間の密着性を高めるために、テトラセン、ペンタセン、テトラフェニレンなどの縮合多環式炭化水素を、10~80重量%程度配合するのが好ましい。

【0048】電子輸送層の電子輸送材料に対して30%モル程度以上の本発明のアルカリ金属塩を添加すること

によっても、有機EL素子の駆動電圧を低下させることができる。電子輸送層の膜厚は、使用する材料や有機EL素子の動作電圧などによって異なるが、例えば、5nm~5μm程度である。

【0049】陰極材料としては、低仕事関数の金属または合金が好ましい。例えば、Al、Mgなどの金属、ならびにAl-Mg合金、Al-Li合金、Li-Ag合金などの合金が挙げられる。陰極材料よりも仕事関数の小さいアルカリ金属を陰極に含ませることにより、低い駆動電圧と発光輝度を得ることができる(第51回応用物理学会講演会、講演予稿集28a-PB-4、1040p参照)。このことから、陰極材料としては、リチウム金属を含む合金、例えばアルミニウム金属にリチウム金属を数%程度含む合金が好ましい。陰極の膜厚は、使用する材料や有機EL素子の動作電圧などによって異なるが、例えば、10nm~1μm程度である。

【0050】本発明において、有機EL素子の駆動電圧を低下させるのに、アルカリ金属塩の中でもリチウム金属塩が最も有効である理由は明確ではないが、イオン化傾向が大きいこと、陰極表面の接触面積が大きいこと、および整合性のとれた分子配列が行われていることなどが考えられる。また、環状のピリジン環が有する窒素原子の強い配位結合性が、発光材料の中核金属であるアルミニウム金属のような多価金属に強い影響を与え、発光材料の規則正しい分子配列が促され、これによって本発明の有機EL素子の発光効率が向上するものと考えられる。

【0051】

【実施例】本発明を合成例、実施例および比較例によりさらに詳細に説明するが、これらの実施例により本発明が限定されるものではない。

【0052】合成例1〔アルカリ金属塩No. 1の合成〕

4-ピリジンカルボン酸1当量をアセトニトリルに溶解し、この溶液に室温下で、1当量のリチウム金属粒を徐々に加えて約3時間反応させた。反応の進行に伴って水素ガスが発生し、溶液全体が白濁した。反応終了後に析出した白色粉末を濾取し、水洗後、メチルエチルケトンを用いて再結晶し、アルカリ金属塩No. 1を得た。得られたアルカリ金属塩は、融点が166.5~169.0℃で、炎色反応テストにおいて紅色を呈した。

【0053】合成例2~9〔アルカリ金属塩No. 2~9の合成〕

出発原料を代える以外は、基本的に合成例1と同様にして、アルカリ金属塩No. 2~9を得た。

【0054】実施例1

図2(a)に示すような有機EL素子を作製した。真空蒸着法により10mm×10mm×1mmのガラス製の透明基板7上にITO(インジウムスズ酸化物)からなる膜厚50nmの透明電極(陽極)6、ホール輸送材

料としてN, N'-ジ(3-メチルフェニル)、N, N'-ジフェニル、1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミンの混合体を含む膜厚60nmのホール輸送層5、発光材料としてのアルミニウムオキシシラン錯体(Alq₃)、5重量%テトラセンおよび10重量%アルカリ金属塩No. 1の混合体を含む膜厚40nmの発光層4、およびLi-Ag合金からなる膜厚40nmの陰極1を順次形成して有機EL素子を得た。発光材料1モルに対するアルカリ金属塩No. 1の割合は、0.5モルである。

【0055】発光層は、まずAlq₃を蒸着し、直ちにアルカリ金属塩No. 1とテトラセンとを蒸着した。なお、上記の真空蒸着はいずれも真空度 4×10^{-4} Torrで、それぞれ次の蒸着速度で行った。

ホール輸送層 2~4 Å/sec

発光層 2~4 Å/sec

陰極 12~14 Å/sec

【0056】このようにして作製した有機EL素子に直流電圧18Vを印加し、光電子増倍管を用いて、発光ス

ペクトルの最大波長(nm)を測定した。また、直流電圧の印加時の発光開始に要する最低印加電圧(V)および4000cd/cm²の定常発光時の印加電圧(V)を測定した。得られた結果を、用いたアルカリ金属塩と共に表2に示す。

【0057】実施例2~3

アルカリ金属塩No. 1の代わりにNo. 2およびNo. 4をそれぞれ用いる以外は、実施例1と同様にして有機EL素子を作成し、評価した。発光材料1モルに対するアルカリ金属塩No. 2およびNo. 4の割合は、それぞれ0.4モルおよび0.5モルである。得られた結果を、用いたアルカリ金属塩と共に表2に示す。

【0058】比較例1

アルカリ金属塩を用いない以外は、実施例1と同様にして有機EL素子を作成し、評価した。得られた結果を表2に示す。

【0059】

【表2】

	アルカリ 金属塩 No	発光スペクトル 最大波長 (nm)	発光開始に 要する 最低印加電圧 (V)	定常発光時の (4000cd/m ²) 印加電圧 (V)
実施例1	1	503	6.0	8.5
実施例2	2	514	8.0	10.0
実施例3	4	514	5.5	8.0
比較例1	—	519	11.0	12.5

【0060】表2の結果から、発光層のドーピング剤として本発明のアルカリ金属塩を用いた有機EL素子(実施例1~3)は、比較例1の有機EL素子に比べて、少し短波長側で発光を示し、しかも低電圧での発光が可能であることがわかる。実施例1~3の有機EL素子について、発光層の断面をSEM写真で観察したところ、発光層は2層ではなく1層の形態を示していた。このことから、アルカリ金属塩がAlq₃の層に組み込まれたものと推定される。

【0061】実施例4

1×10^{-3} モルのAlq₃に対して、アルカリ金属塩No. 9を 0.3×10^{-3} モル(発光材料1モルに対するアルカリ金属塩No. 9の割合は0.3モル)を含有する発光層を、膜厚30nmで形成する以外は、実施例1と同様にして有機EL素子を作成した。得られた有機EL素子(実施例4)と比較例1で得られた有機EL素子との初期発光強度とその半減時間を測定した。

【0062】その結果、初期発光強度は、前者が5800cd/cm²、後者が5200cd/cm²であり、これらの有意差は認められなかった。しかし、その半減時間は、前者が200時間以上であるのに対して、後者が150時間程度であり、実施例4の有機EL素子は劣化作用に対して著しい効果のあることがわかった。上記の効果は、本発明のアルカリ金属塩を発光層にドーピングすることにより、発光層と陰極との密着性が強化され、密着

不良(層間の間隙部発生)に伴う過電流が防止されて発現したものと考えられる。また、上記の効果には、導電率の向上による電流値(電子輸送性)の向上も寄与しているものと考えられる。

【0063】実施例5

図1(a)に示すような有機EL素子を作製した。真空蒸着法により10mm×10mm×1mmのガラス製の透明基板7上にITO(インジウムスズ酸化物)からなる膜厚50nmの透明電極(陽極)6、ホール輸送材料としてN, N'-ジ(3-メチルフェニル)、N, N'-ジフェニル、1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミンの混合体を含む膜厚60nmのホール輸送層5、発光材料としてのAlq₃および5重量%テトラセンの混合体を含む膜厚40nmの発光層4、60重量%テトラセンおよび40重量%アルカリ金属塩No. 1の混合体を含む膜厚30nmの電子障壁層2、およびLi-Ag合金からなる膜厚40nmの陰極1を順次形成して有機EL素子を得た。

【0064】なお、上記の真空蒸着はいずれも真空度 4×10^{-4} Torrで、それぞれ次の蒸着速度で行った。

ホール輸送層 2~4 Å/sec

発光層 2~4 Å/sec

電子障壁層 1~2 Å/sec

陰極 12~14 Å/sec

【0065】このようにして作製した有機EL素子に直

流電圧を印加し、発光開始に要する最低印加電圧 (V) を測定した。得られた結果を、用いたアルカリ金属塩と共に表 3 に示す。

【0066】実施例 6～13

アルカリ金属塩 No. 1 の代わりに No. 2～9 をそれぞれ用いる以外は、実施例 5 と同様にして有機 EL 素子を作成し、評価した。得られた結果を、用いたアルカリ金属塩と共に表 3 に示す。

【0067】比較例 2

アルカリ金属塩を用いない以外は、実施例 5 と同様にして有機 EL 素子を作成し、評価した。得られた結果を表 3 に示す。

【0068】

【表 3】

	アルカリ金属塩 No	発光開始に 要する 最低印加電圧 (V)
実施例 5	1	4. 6
実施例 6	2	7. 0
実施例 7	3	5. 5
実施例 8	4	4. 5
実施例 9	5	6. 0
実施例 10	6	4. 5
実施例 11	7	8. 5
実施例 12	8	6. 0
実施例 13	9	6. 5
比較例 2	—	12. 0

【0069】表 3 の結果から、本発明のアルカリ金属塩を含有する電子障壁層を発光層と陰極間に設けた有機 EL 素子 (実施例 5～13) は、比較例 2 の有機 EL 素子に比べて、すべて発光開始に要する最低印加電圧 (駆動電圧) が低いことがわかる。中でも、リチウム金属塩を用いた有機 EL 素子 (実施例 5、7～10、12、13) は、最低印加電圧が特に低く、陰極から発光層への

電子注入におけるエネルギー障壁の低下効果の大きいことがわかる。また、カルボキシル基の置換位がピリジン環の 4 位 (p 位) であるリチウム金属塩を用いた有機 EL 素子についても、エネルギー障壁の低下効果が大きくなる傾向があることがわかる。

【0070】

【発明の効果】本発明の特定のアルカリ金属塩を電子障壁材料として、発光層のドーピング剤もしくは発光層と陰極間に設ける電子障壁層の構成材料として用いることにより、陰極から発光層への電子注入におけるエネルギー障壁の低下効果が大きくなり、低駆動電圧を実現する有機 EL 素子が得られる。このことは低電圧での発光効率の向上をもたらす、有機 EL 素子の安定性にも影響する。これらの効果は、陰極と発光層との密着性の向上、および発光材料の電子輸送効率の向上によりもたらされるものと考えられる。

【図面の簡単な説明】

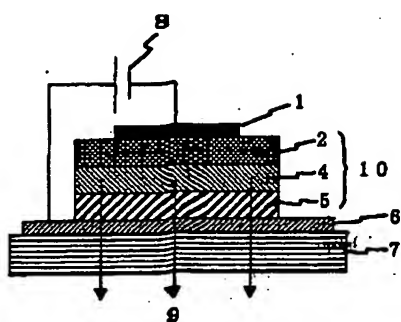
【図 1】本発明の有機 EL 素子の一例を示す概略断面図である。

20 【図 2】本発明の有機 EL 素子の他の例を示す概略断面図である。

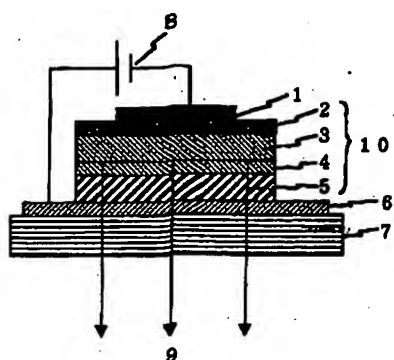
【符号の説明】

- 1 陰極
- 2 電子障壁層
- 3 電子輸送層
- 4 発光層
- 5 ホール輸送層
- 6 透明電極 (陽極)
- 7 透明基板
- 8 直流電源
- 9、19 発光
- 10 有機層

【図1】

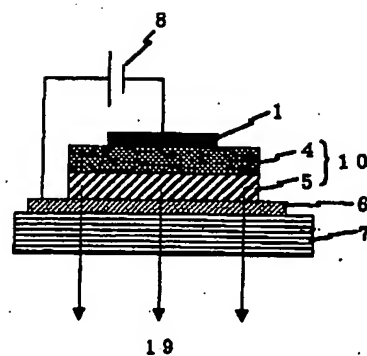


(a)

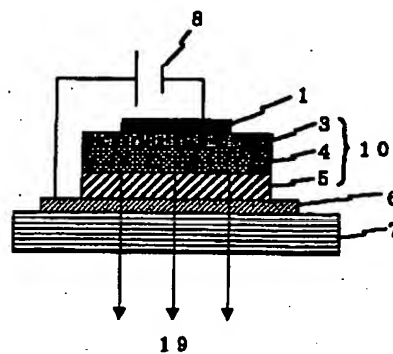


(b)

【図2】



(a)



(b)